

La struttura dei materiali

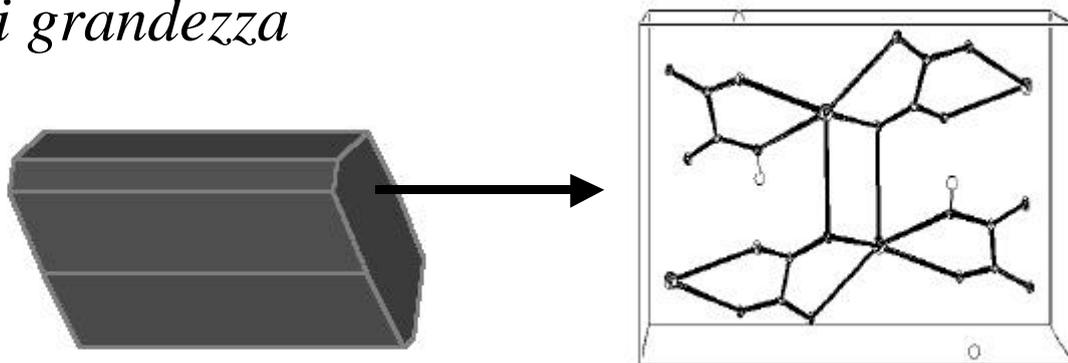
definizioni e classificazioni

Chi è lo “scenziato dei materiali” ?

un conoscitore della natura dei materiali e quindi di:

- **struttura:** concetto vago perché molte definizioni sono plausibili; descrizione morfologica a diversi livelli (macroscopico, microscopico, atomico ecc.):

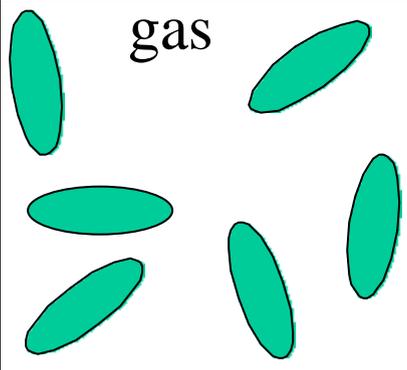
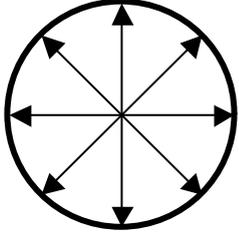
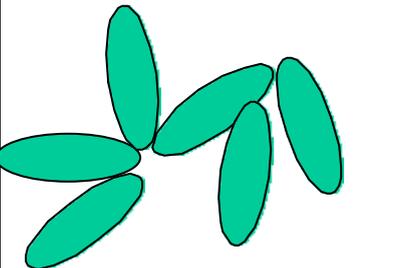
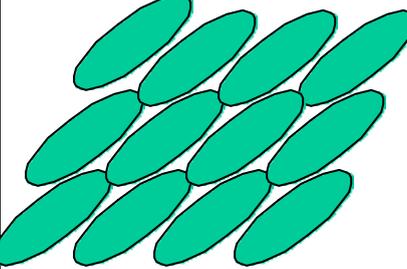
La struttura dei materiali implica la descrizione quantitativa della disposizione dei componenti che costituiscono il materiale a tutte le rilevanti scale di grandezza



- **proprietà:** comportamento del materiale in determinate condizioni, quindi possibilità di prevedere e progettare

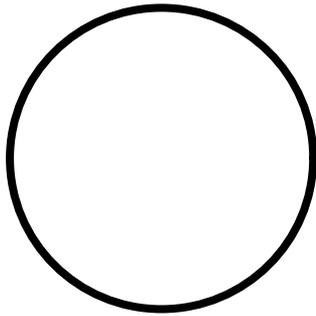
Gli stati di aggregazione

- **Solidi - cristallini**
- *solidi amorfi*
- *cristalli liquidi*
- **liquidi**
- **gas**

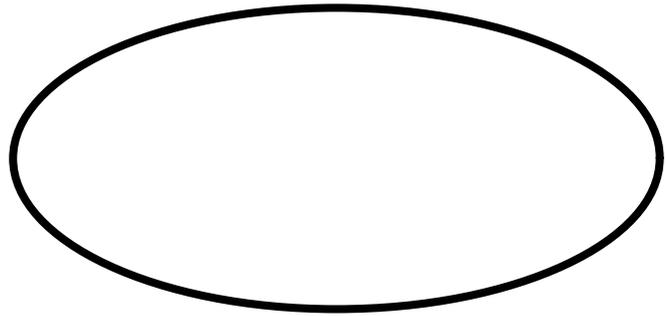
	rappresentazione	distribuzione molecole	proprietà fisiche
energia cinetica delle molecole ↑	 <p>gas</p>	statisticamente omogenea	 <p>isotrope</p>
			periodicamente omogenea
			

alcune proprietà dei solidi cristallini

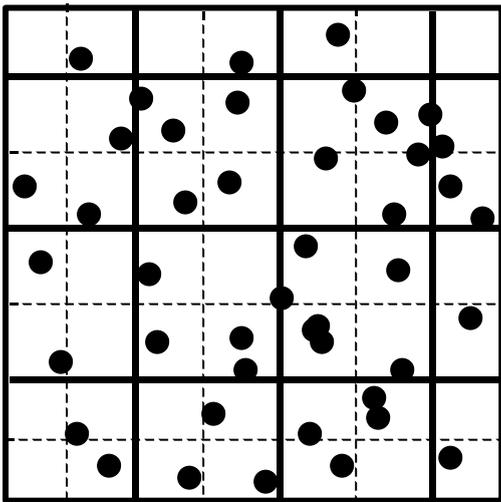
- spesso i cristalli hanno facce piane e forme geometriche regolari
- spezzando un cristallo si possono riprodurre frammenti di dimensioni minori con forma simile e facce piane
- alcuni cristalli possono presentare assorbimento della luce differente in direzioni diverse. Ad esempio, i cristalli di *cordierite* $[(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})]$ appaiono blu, grigi e gialli a seconda della direzione di osservazione (*pleocroismo*)
- alcuni cristalli (*cianite*, *grafite*) possono essere incisi con differente effetto a seconda della direzione di incisione. La *durezza* di un cristallo è una proprietà *vettoriale*
- se poniamo un elemento riscaldante circolare su un pezzo di gesso, si noterà come il *fronte di fusione* generato non sia più circolare bensì ellissoidale. La *conducibilità termica* è una grandezza *vettoriale*



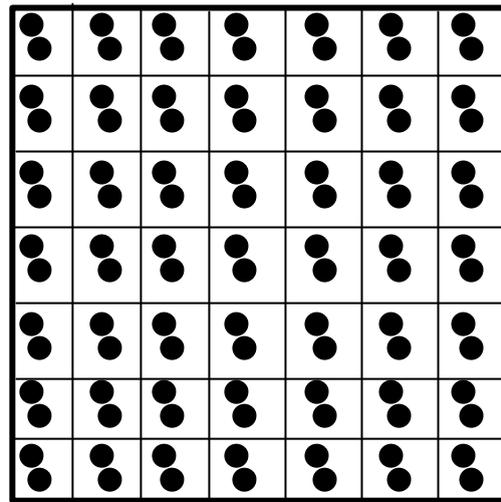
ISOTROPIA



ANISOTROPIA



**statisticamente
omogeneo**



**periodicamente
omogeneo**

Un *cristallo* è un corpo anisotropo, omogeneo formato da una disposizione periodica di atomi, ioni, molecole

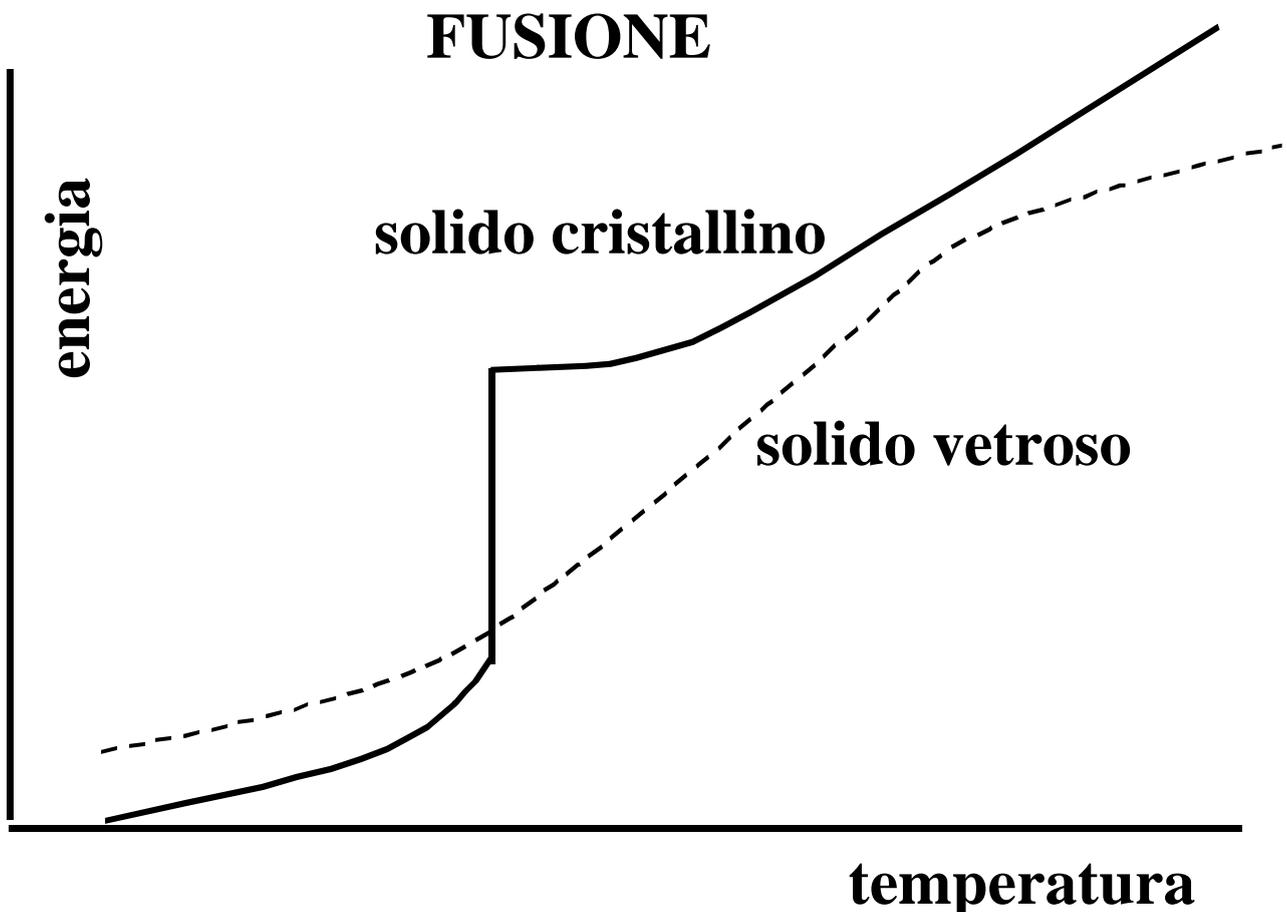
Materiale	densità (g/cm ³)	esp. termica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Indice di rifrazione
SiO ₂ , quarzo	2.65	a ₁ =13 a ₃ =8	n ₁ =1.553 n ₃ =1.544
SiO ₂ , vetro	2.20	0.5 (isotropo)	1.459 (isotropo)

Stati solido non cristallino

A temperature sufficientemente basse tutti i materiali tendono a cristallizzare. Tuttavia, esistono materiali, come i vetri che non raggiungono mai questo stato, pur essendo solidi.

I vetri hanno un'energia più elevata e possono essere considerati come *liquidi congelati*.

Nei vetri manca l'ordine e quindi non si hanno facce piane



concetti di base nella CHIMICA STRUTTURALE

•Descrittori

I *descrittori* sono strumenti *virtuali* per la comprensione strutturale e la *misurazione* di materiali solidi cristallini, non-cristallini e cristalli liquidi

•Statistica

I descrittori possono essere più efficaci se accoppiati a nozioni statistiche (elementari).

•Simmetria

La presenza di simmetria in un materiale semplifica l'uso dei descrittori ed è un concetto estremamente utile nella descrizione strutturale

•Legame Chimico

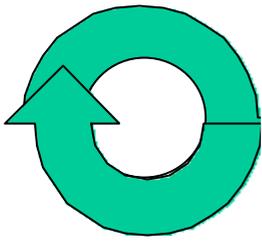
le proprietà dei materiali sono fortemente influenzate dalla natura dei legami tra atomi, ioni e molecole. Anche la descrizione strutturale ne deve tenere conto e il legame può essere considerato come un *filtro* per il descrittore

•Ordine/Disordine

i descrittori strutturali sono profondamente diversi a seconda della quantità di disordine presente, che ha influenza anche su tutte le proprietà del materiale

Simmetria

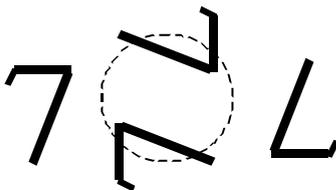
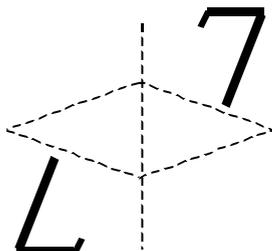
un oggetto (molecola o materiale su larga scala)
possiede simmetria se esiste una perfetta
corrispondenza tra sotto-insiemi di parti costituenti



Rotazione

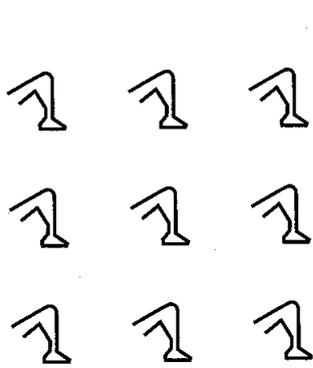
360° attorno ad un asse \equiv identità
operazione di simmetria *banale*

operazioni fondamentali

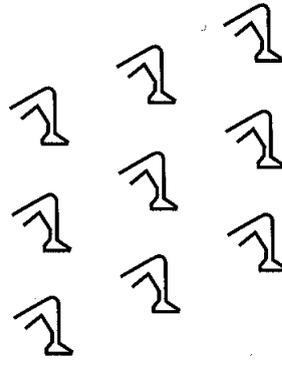
- traslazione 
- rotazione 
- riflessione 
- inversione 

Simmetria Traslazionale

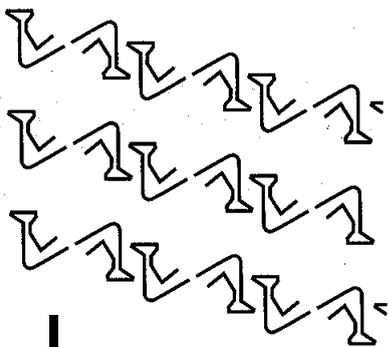
Ripetizione di una unità a formare un reticolo:



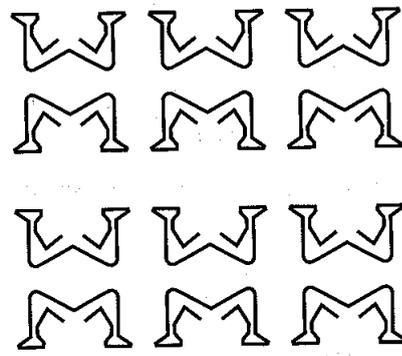
(a)



(b)

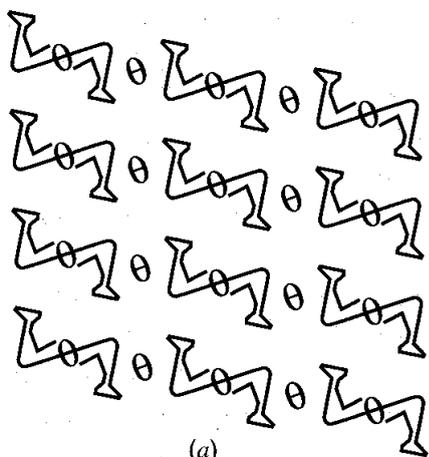


(c)

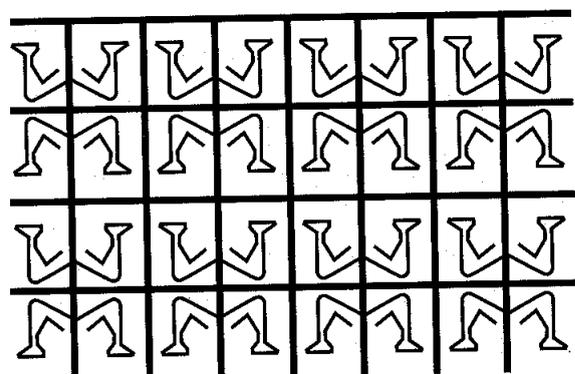


(d)

Riconoscimento di simmetrie

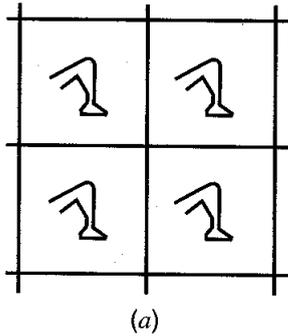


(a)

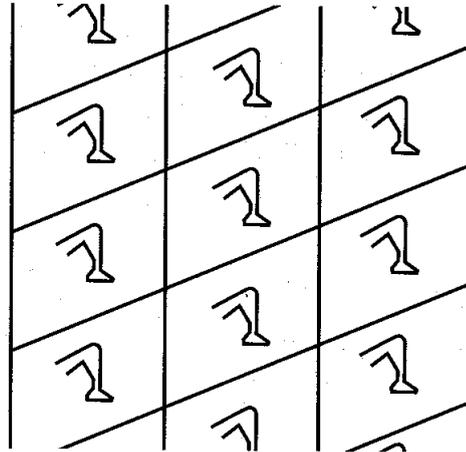


(b)

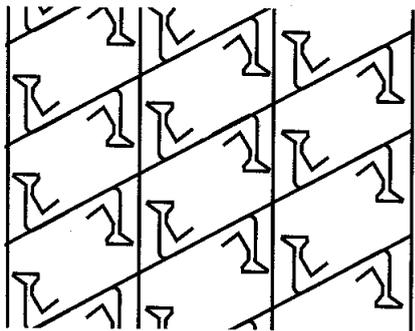
Riconoscimento della *cella unitaria*: unità minima che si ripete traslazionalmente in un reticolo



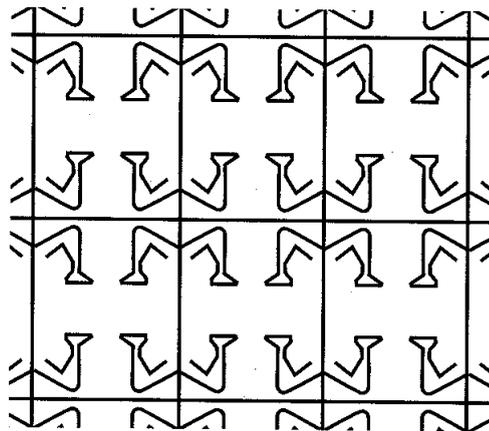
(a)



(b)



(c)

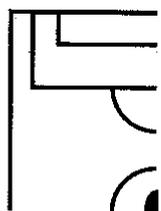


(d)

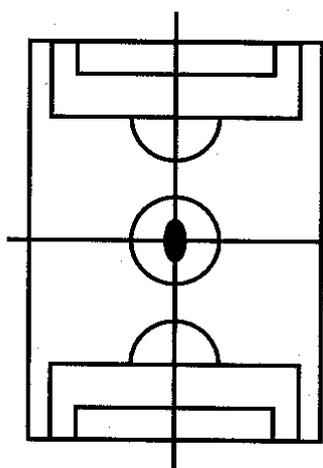
Un reticolo formato dalla ripetizione di unità possiede tre caratteristiche principali:

- forma della cella unitaria
- simmetria della cella unitaria
- periodo traslazionale (dimensioni della cella)

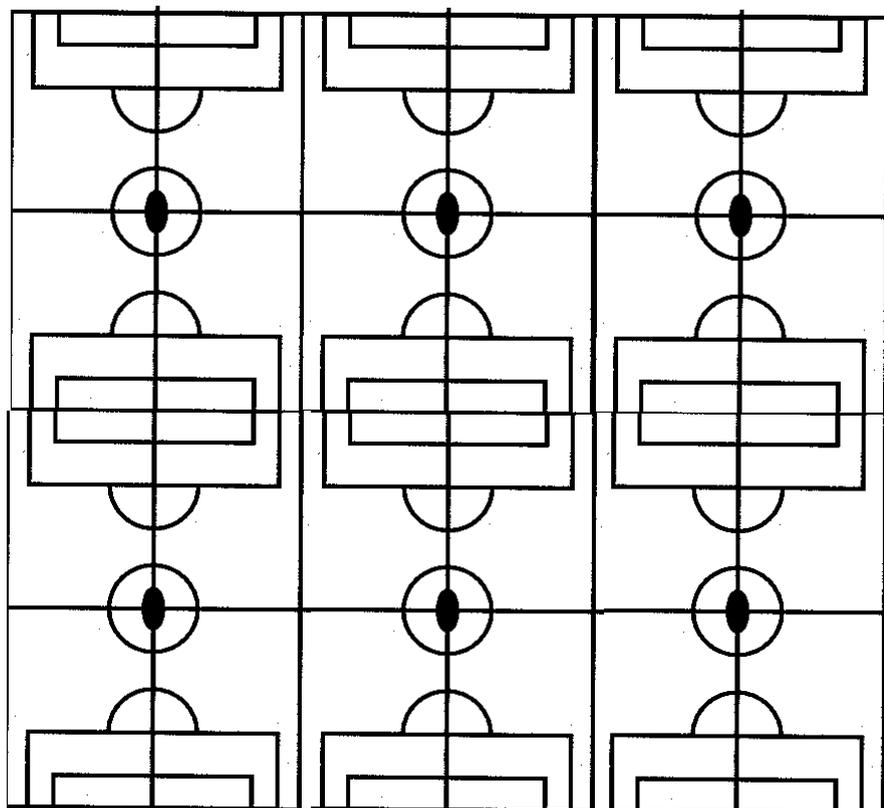
Riconoscimento della *unità asimmetrica*: unità minima che è in grado di generare l'intero reticolo (tramite le operazioni di simmetria e le traslazioni)



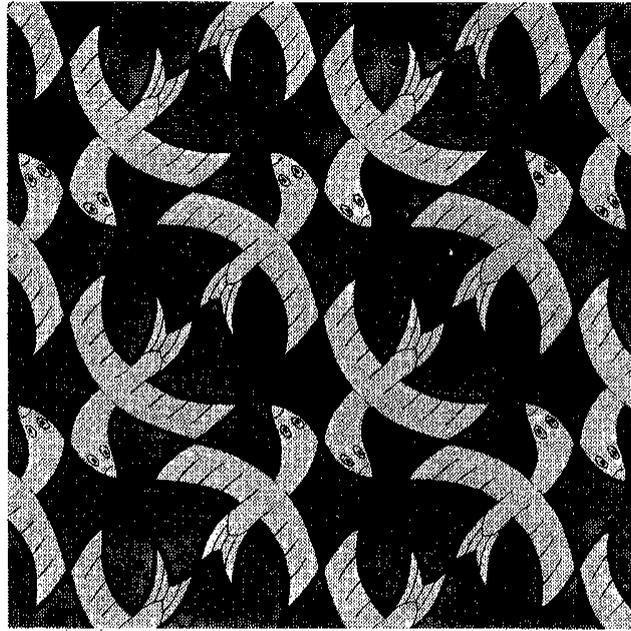
unità asimmetrica



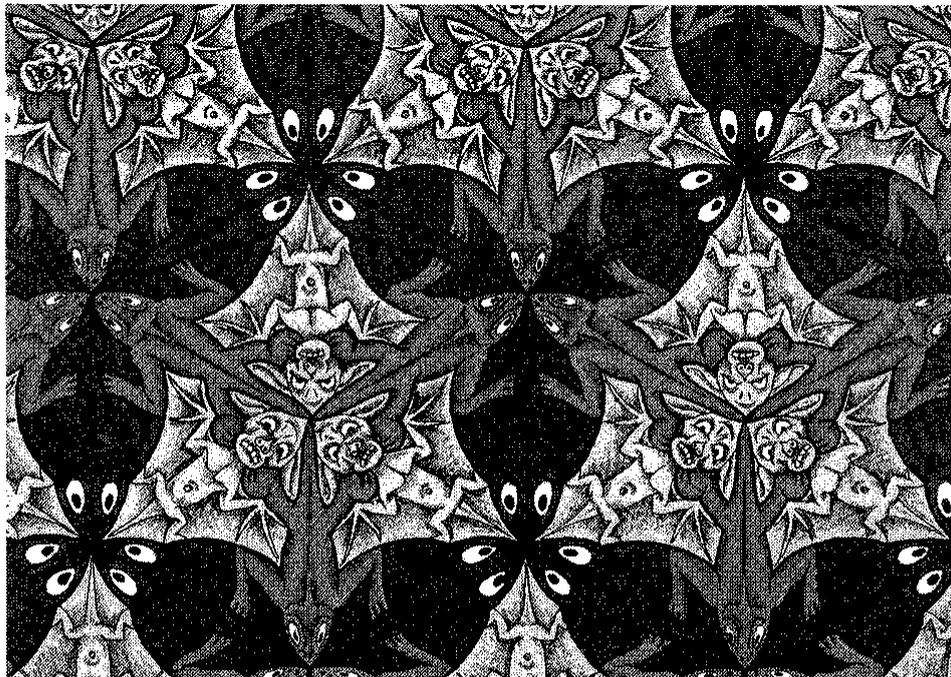
cella unitaria



reticolo



(a)



(b)

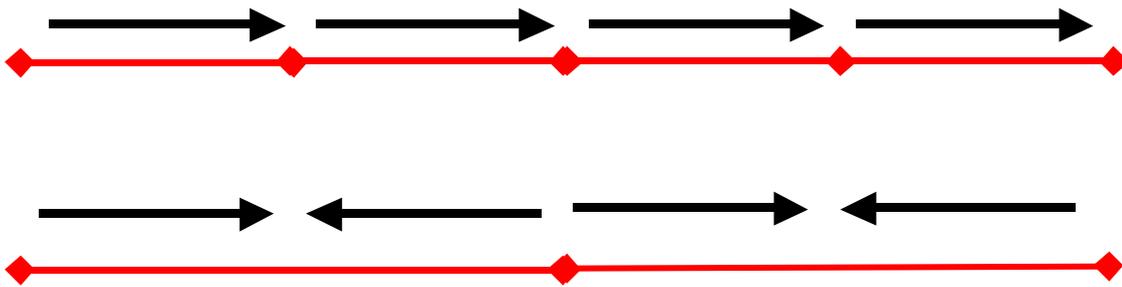
FIGURE C1.4. Two planar arrays by the artist M.C. Escher (from Macgillavry).

La simmetria puntuale

La simmetria nella cella unitaria è definita rispetto a precisi punti ed operazioni. L'insieme delle operazioni di simmetria è chiamato *gruppo puntuale*

Set di operazioni puntuali in funzione della dimensionalità del reticolo

Reticoli *monodimensionali*: 2 operazioni



Reticoli *bidimensionali*: 10 operazioni

Reticoli *tridimensionali*: 32 operazioni

GRUPPI PUNTUALI

GRUPPI ROTAZIONALI PURI

La rotazione attorno ad un asse può essere descritta indicando l'arco di rotazione minimo necessario per ricondurre una parte dell'oggetto ad una sua equivalente. L'operazione di rotazione è indicata con n , che indica la porzione di arco coinvolta ($2\pi/n$).

Quindi

$n = 1$ indica una rotazione di 360° (= identità)

$n = 2$ indica una rotazione di 180°

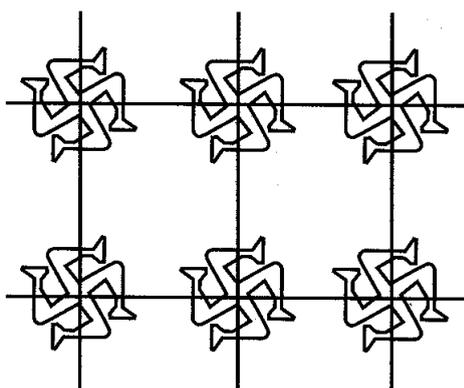
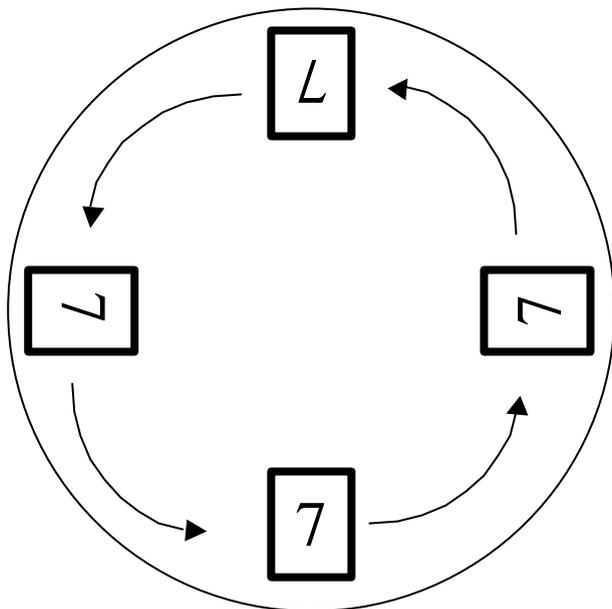
$n = 3$ indica una rotazione di 120°

$n = 4$ indica una rotazione di 90°

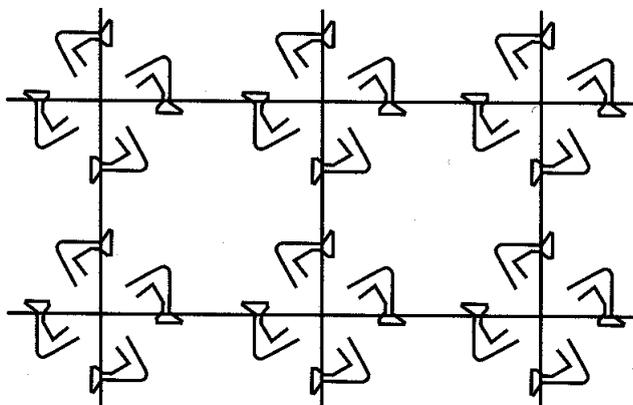
$n = 6$ indica una rotazione di 60°

Altre simmetrie rotazionali (per esempio $n = 5$) non sono compatibili con la simmetria traslazionale e quindi non possono essere presenti in solidi perfettamente periodici.

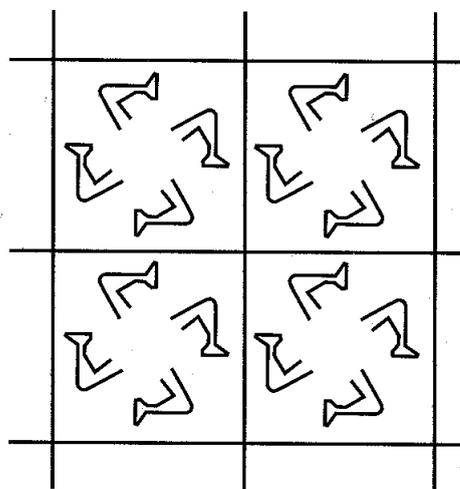
Esempio: il gruppo puntuale 4 in un reticolo quadrato



(a)



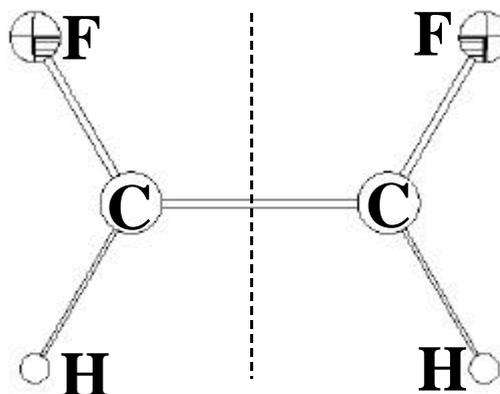
(b)



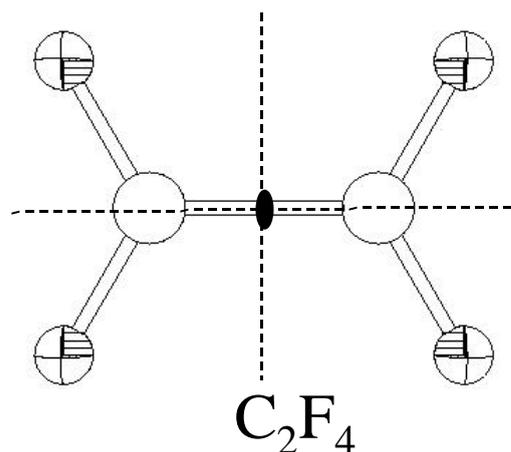
(c)

Esempi di simmetria nel piano

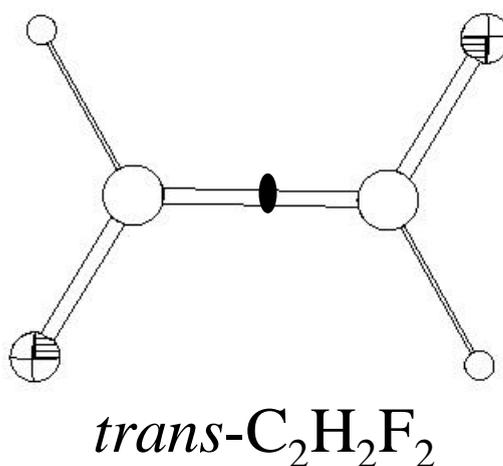
una linea di riflessione:
m



due linee di riflessione:
mm2

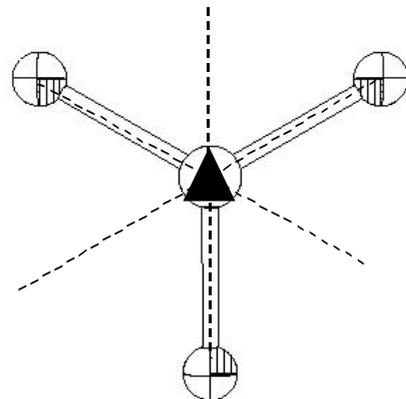


un asse di rotazione binario:
2

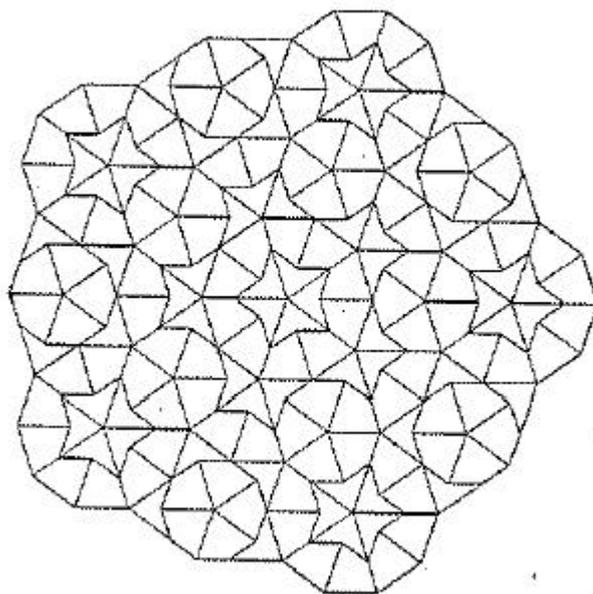


Asse di rotazione ternario
e 3 linee di riflessione:

3m

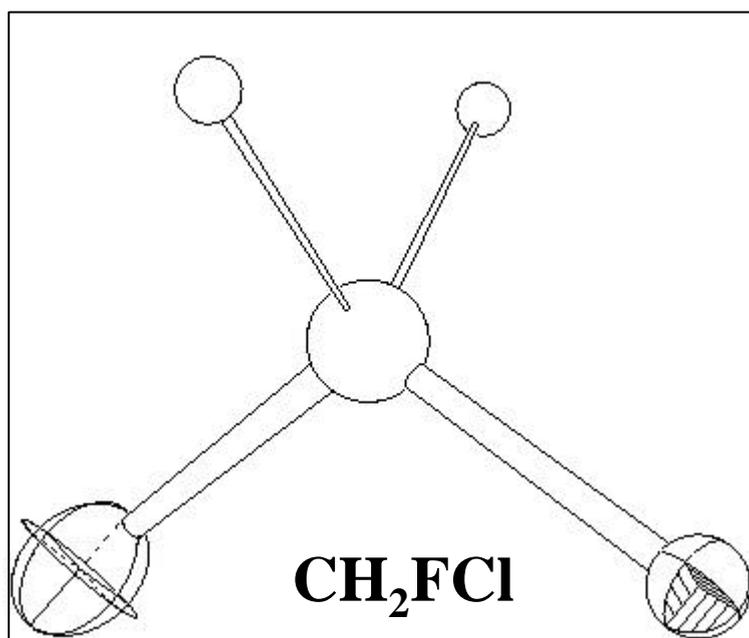


$(\text{CO}_3)^{2-}$

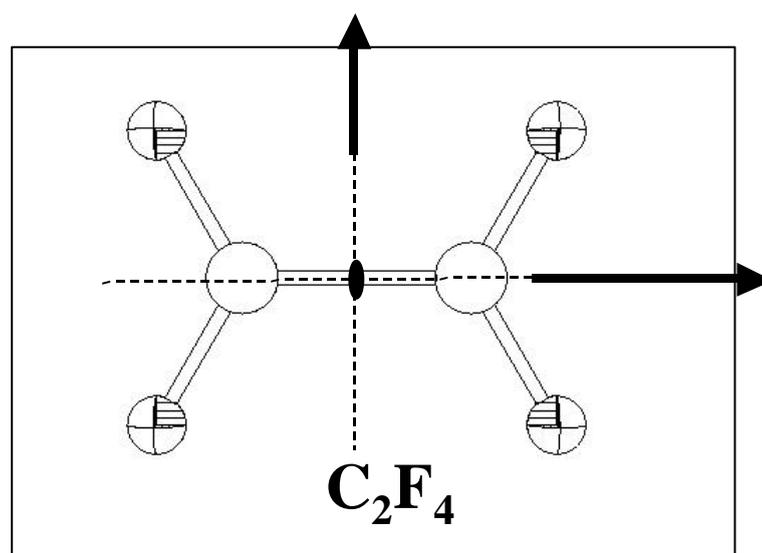


Oggetti con simmetria 5 non sono
compatibili con la traslazione, perciò i gruppi
puntuali corrispondenti non sono di tipo
crystallografico

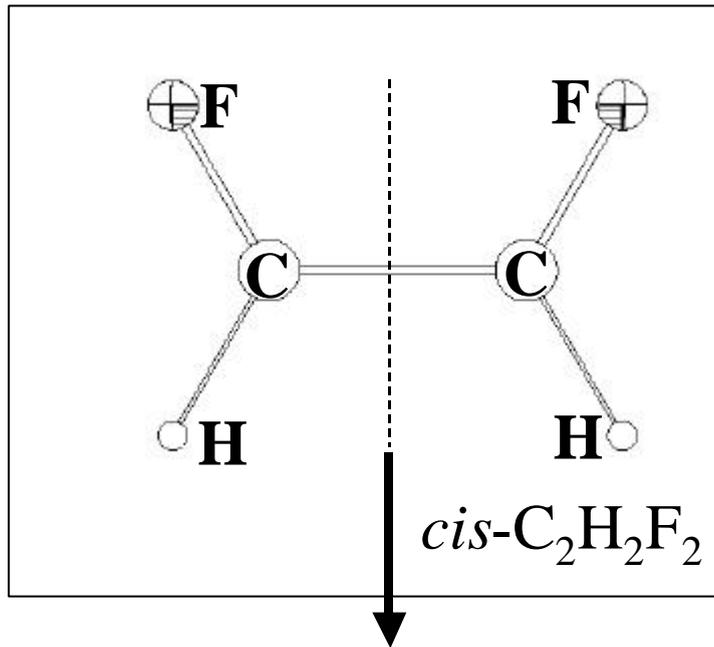
Simmetrie molecolari nello spazio



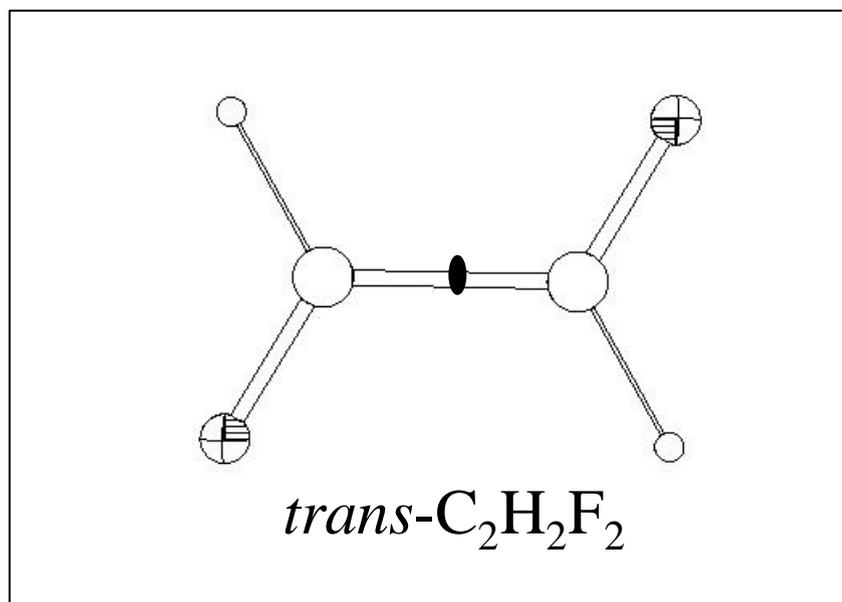
un piano di riflessione: **m**



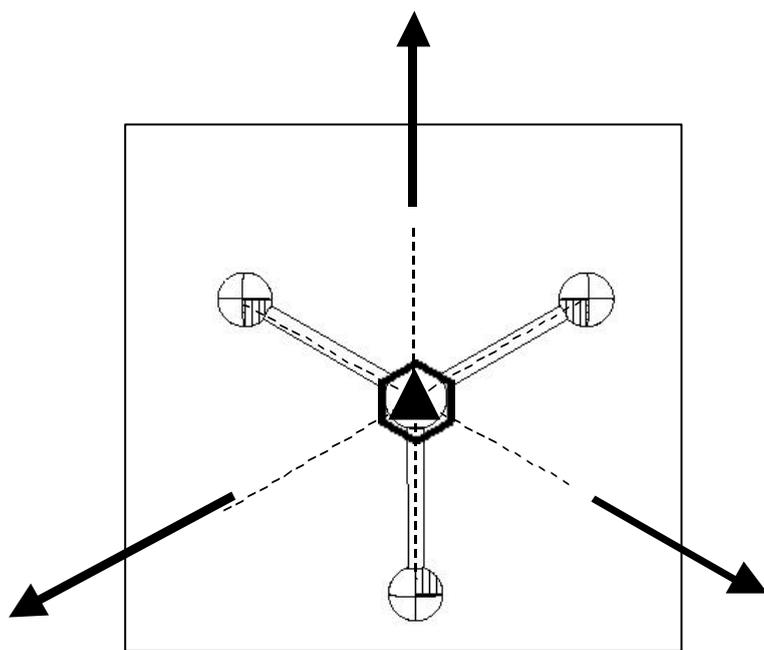
tre piani di riflessione: **mmm**



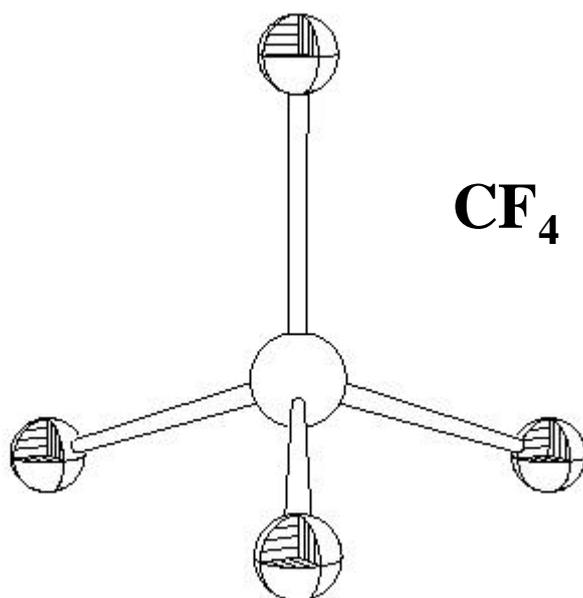
due piani di riflessione e un asse binario: **mm₂**



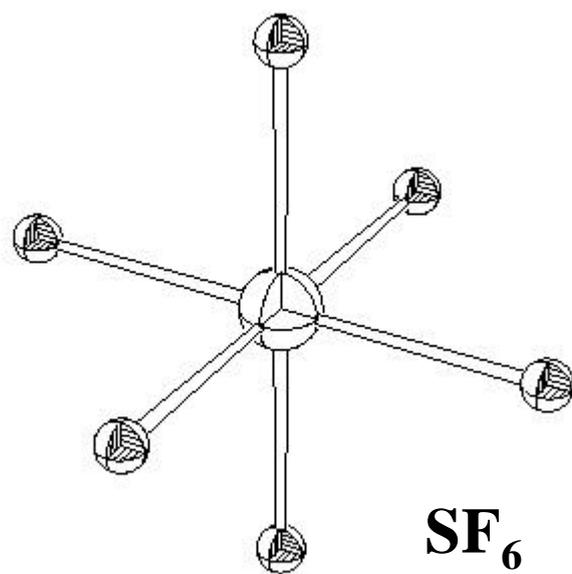
Un asse binario ed un piano di riflessione
perpendicolare: **2/m**



$\bar{6}2m$



$\bar{4}3m$



SF₆

$m\bar{3}m$

Esempi:

Molecola:	H-M	Sch.
CH ₃ -CHFCl	1	C ₁
m-[CH(OH)COOH] ₂ , ac. Mesotartarico	-1	C _i
1-cloronaftalene, o NOCl	m	C _s
E-1,2-dicloroetilene	2/m	C _{2h}
Difenilacetilene, staggered	222	D ₂
Z-1,2-dicloroetilene	mm2	C _{2v}
Etilene	mmm	D _{2h}
Naftalene	mmm	D _{2h}
C(SCH ₃) ₄	-4	S ₄
XeOF ₄	4mm	C _{4v}
C ₃ H ₄ allene	-42m	D _{2d}
[PtCl ₄] ²⁻	4/mmm	D _{4h}
IO ₃ ⁻ , SeO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻	3m	C _{3v}
Cicloesano a sedia	-3m	D _{3d}
H ₃ BO ₃	-6	C _{3h}
Esaazacoronene	6/m	C _{6h}
Esafenilbenzene (propeller)	622	D ₆
NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PF ₅	-6m2	D _{3h}
Benzene	6/mmm	D _{6h}
C(CH ₃) ₄ (sfalsato)	23	T
CH ₄	-43m	T _d
SF ₆ , C ₈ H ₈ cubano	m-3m	O _h
Etano, $\phi = 0, 120, 240^\circ$ eclissato	-6m2	D _{3h}
Etano, $\phi = 60, 180, 300^\circ$ sfalsato	-3m	D _{3d}
Etano, $\phi \neq k \cdot 60^\circ$	32	D ₃

Gruppi puntuali non cristallografici:

CO, HCN, CN ⁻	∞m	C _{∞v}
H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₂	∞ / mm	D _{∞h}
Ferrocene eclissato	5/mm2	D _{5h}
Ferrocene sfalsato	-10m2	D _{5d}
S ₈	-82m	D _{4d}
C ₆₀	2/m -3 -5	I _h

Diagramma di flusso per il riconoscimento di una simmetria molecolare

Molecular structure

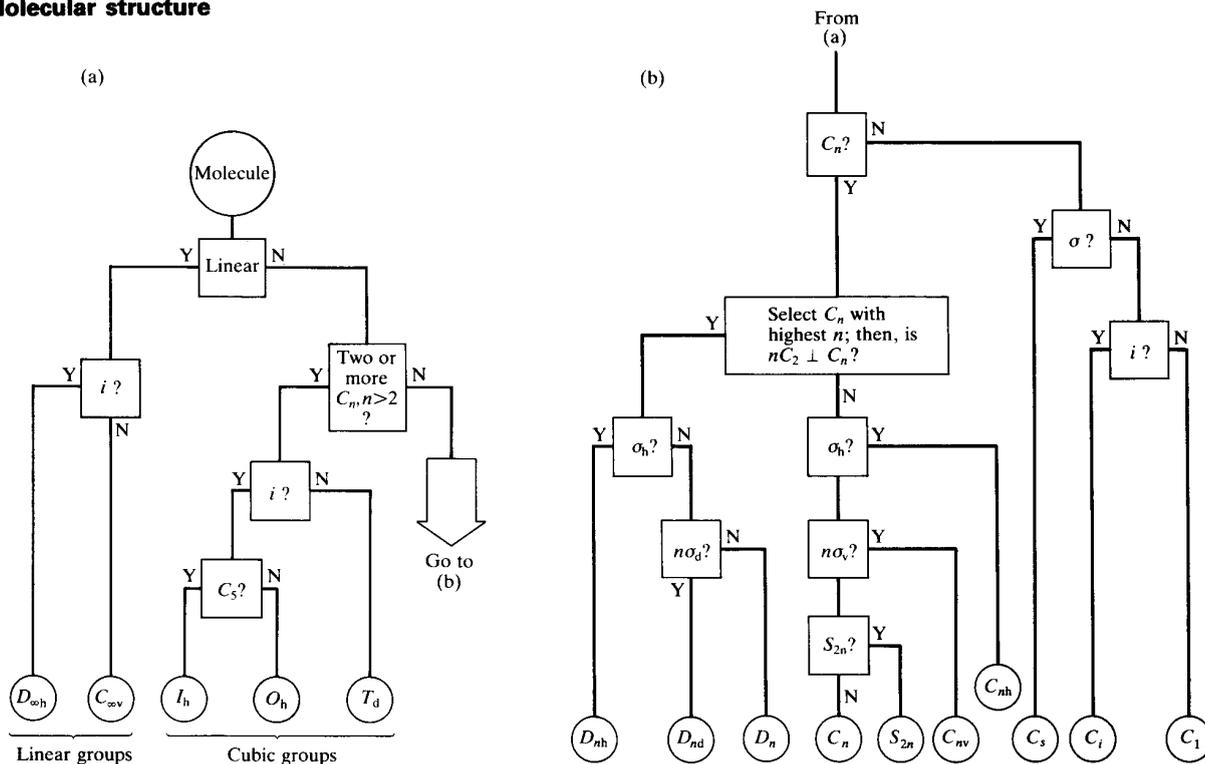
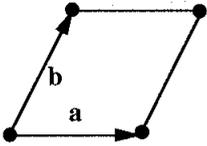
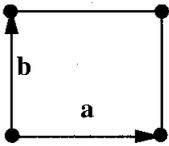
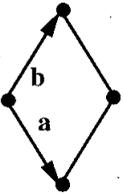
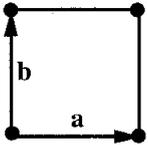
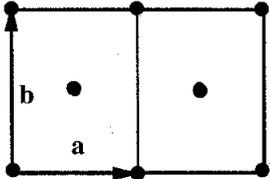
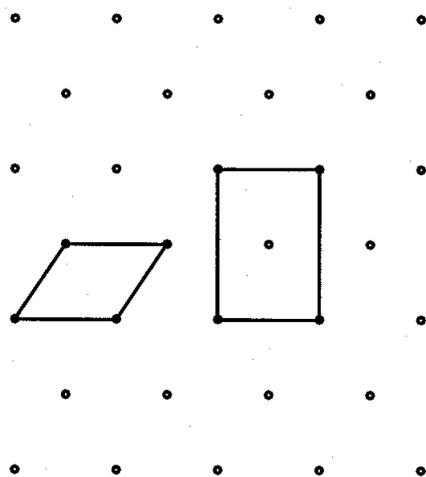


Fig. 2.12 The decision tree for identifying a molecular point group. After passing through part (a), go to part (b) if necessary.

Reticoli planari

Table 1.3. Plane Lattice Types, Axial Parameters and Associated Two-Dimensional Point Groups

Cell	Name	Axial Parameters	Point groups
	Oblique	$a \neq b$ $\gamma \neq 90^\circ$	1, 2
	Rectangular	$a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	$m, 2mm$
	Hexagonal	$a = b$ $\gamma = 120^\circ$	3, $3m$ 6, $6mm$
	Square	$a = b$ $\gamma = 90^\circ$	4, $4mm$
	Centered Rectangular	$a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	$m, 2mm$



reticolo centrato

Conteggio dei siti nella cella unitaria

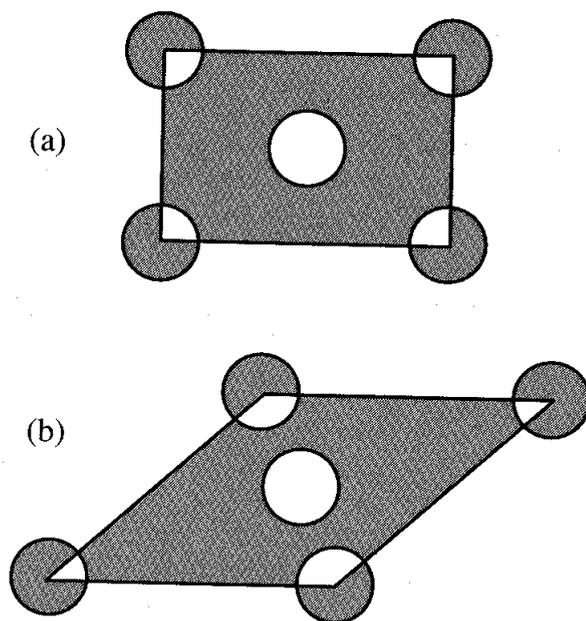


FIGURE E1.10. Counting the number of sites per cell in (a) rectangular and (b) oblique unit cells.

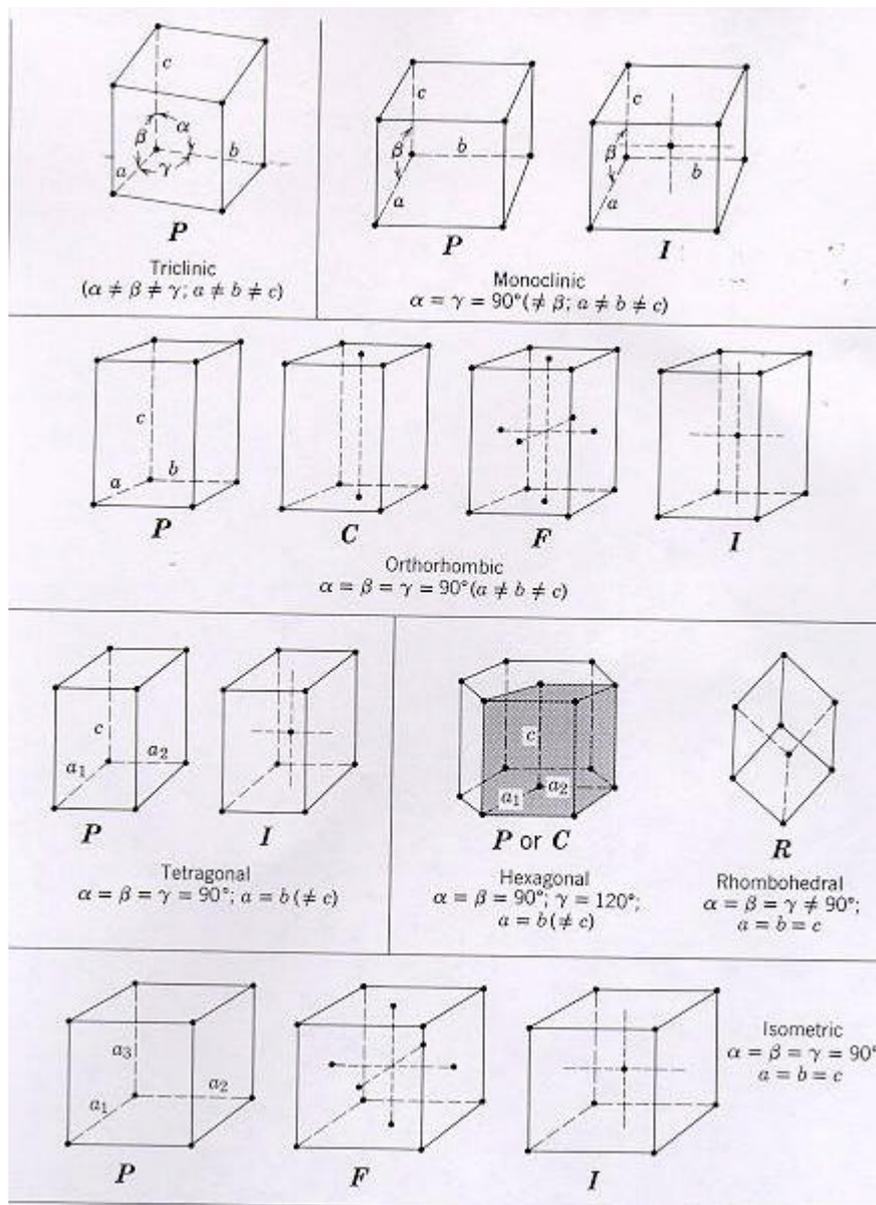
Reticoli tridimensionali

Table 1.5. Three-Dimensional Crystal Systems with Cell Types, Axial Parameters, and Associated Point Groups

Crystal System	Cell Types	Axial Parameters	Point Groups
Triclinic	<i>P</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$1, \bar{1}$
Monoclinic	<i>P, C</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$	$2, \bar{2}, 2/m$
Orthorhombic	<i>P, C, F, I</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$222, mm2, mmm$
Tetragonal	<i>P, I</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4, \bar{4}, 4/m, 422,$ $4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$
Hexagonal	<i>P</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6, \bar{6}, 6/m, 622,$ $6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$
Trigonal	<i>R</i> Rhombohedral axes Hexagonal axes	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$
Cubic	<i>P, F, I</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$23, m\bar{3}, 432,$ $\bar{4}3m, m\bar{3}m$

I reticoli tridimensionali

14 reticoli di Bravais (7 primitivi e 7 ottenuti con le operazioni di centratura)



GRUPPI DI SIMMETRIA PLANARI

10 GRUPPI PUNTUALI in 2D

5 RETICOLI PLANARI

PIANI di SCORRIMENTO:
TRASLAZIONE e RIFLESSIONE

17 GRUPPI DI SIMMETRIA PLANARE

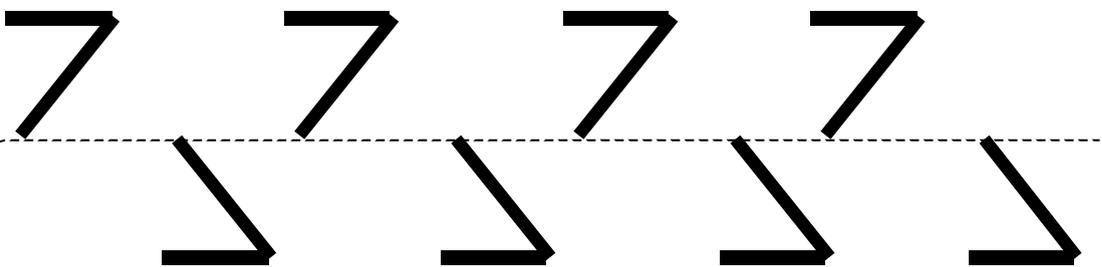
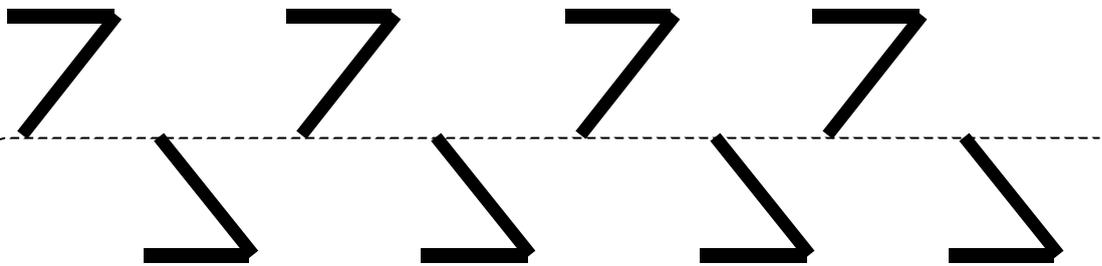
Table 1.6. The 17 Two-Dimensional Plane Groups

Oblique	Rectangular	Square	Hexagonal
<i>p1</i>	<i>pm</i>	<i>p4</i>	<i>p3</i>
<i>p2</i>	<i>pg</i>	<i>p4m</i>	<i>p3m1</i>
	<i>cm</i>	<i>p4g</i>	<i>p31m</i>
	<i>pmm</i>		<i>p6</i>
	<i>pmg</i>		<i>p6m</i>
	<i>pgg</i>		
	<i>cmm</i>		

PIANI di SCORRIMENTO



reticolo semplice



reticolo con piano di scorrimento

- **Scorrimento assiale:** a, b, c
- **Scorrimento diagonale planare:** $(a+b)/2$ etc. (n)
- **Scorrimento diagonale di corpo:** $(a+b+c)/4$ (d)

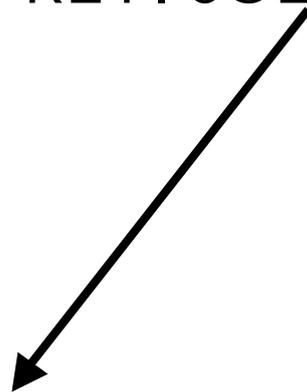
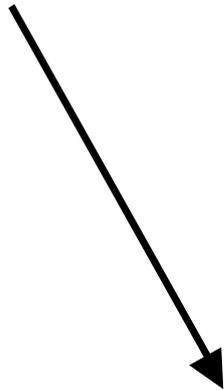
GRUPPI DI SIMMETRIA SPAZIALI

32 GRUPPI PUNTUALI in 3D

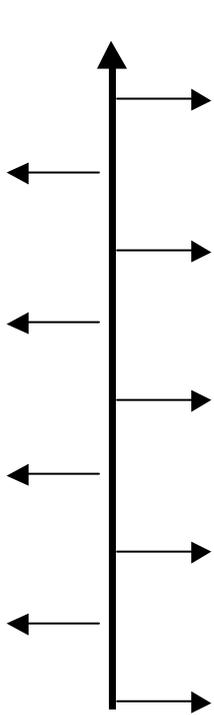
14 RETICOLI 3D

ASSI DI ROTO-TRASLAZIONE

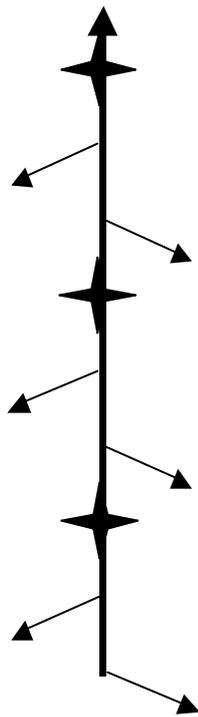
230 GRUPPI SPAZIALI



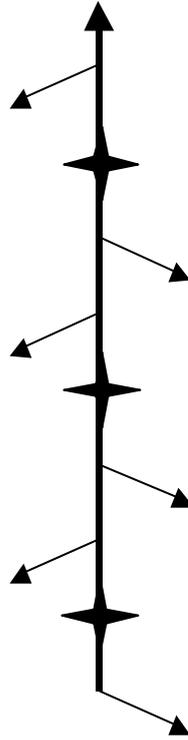
ASSI DI ROTOTRASLAZIONE



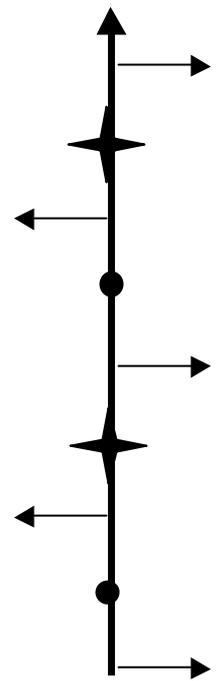
2_1



3_1



3_2



4_1

TABELLE INTERNAZIONALI DI CRISTALLOGRAFIA

Square

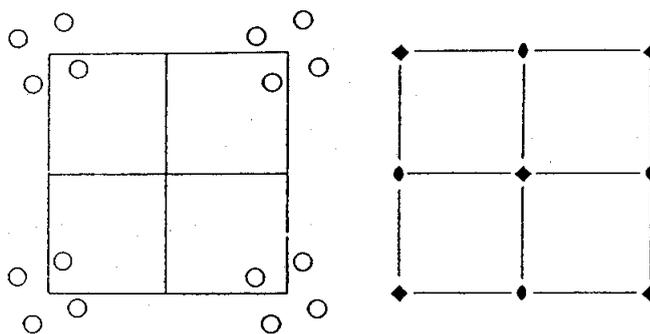
4

p 4

Patterson symmetry *p* 4

p 4

No. 10



Origin at 4

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) 1 (2) 2 0,0 (3) 4⁺ 0,0 (4) 4⁻ 0,0

Generators selected (1); $r(1,0)$; $r(0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 *d* 1 (1) x, y (2) \bar{x}, \bar{y} (3) \bar{y}, x (4) y, \bar{x}

General:
no conditions

2 *c* 2.. $\frac{1}{2}, 0$ $0, \frac{1}{2}$

Special:

$hk: h+k=2n$

1 *b* 4.. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

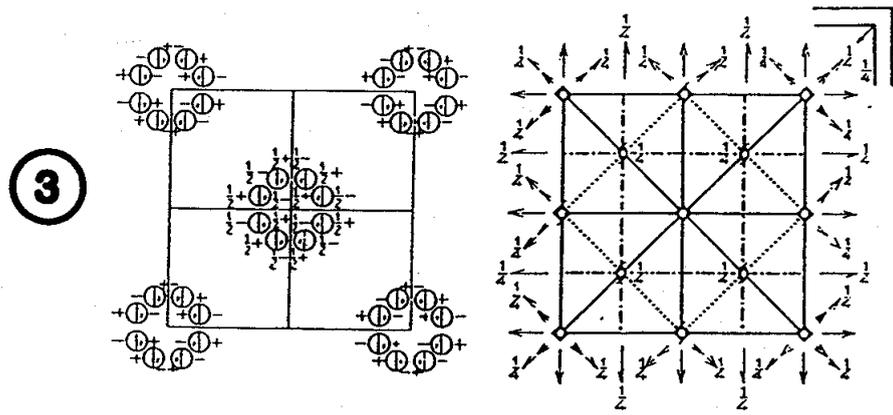
no extra conditions

1 *a* 4.. 0,0

no extra conditions

FIGURE 1.21. Plane group *p*4, number 10 (a partial listing from *International Tables for Crystallography*, Vol. A).

- ① $I 4/m m m$ D_{4h}^{17} $4/m m m$ Tetragonal
- ② No. 139 $I 4/m 2/m 2/m$ Patterson symmetry $I 4/m m m$



- ④ Origin at centre ($4/m m m$)
 - ⑤ Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; x \leq y$
 - ⑥ Symmetry operations
- For (0,0,0)+ set
- | | | | |
|--------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| (1) 1 | (2) 2 0,0,z | (3) 4 ⁺ 0,0,z | (4) 4 ⁻ 0,0,z |
| (5) 2 0,y,0 | (6) 2 x,0,0 | (7) 2 x,x,0 | (8) 2 x,x,0 |
| (9) 1 0,0,0 | (10) m x,y,0 | (11) 4 ⁺ 0,0,z; 0,0,0 | (12) 4 ⁻ 0,0,z; 0,0,0 |
| (13) m x,0,z | (14) m 0,y,z | (15) m x,x,z | (16) m x,x,z |
- For (1/2,1/2,1/2)+ set
- | | | | |
|---------------------------|---------------------------|--|--|
| (1) 1 (1/2,1/2,1/2) | (2) 2(0,0,1/2) 1/2,1/2,z | (3) 4 ⁺ (0,0,1/2) 0,1/2,z | (4) 4 ⁻ (0,0,1/2) 1/2,0,z |
| (5) 2(0,1/2,0) 1/2,y,1/2 | (6) 2(1/2,0,0) x,1/2,1/2 | (7) 2(1/2,1/2,0) x,x,1/2 | (8) 2 x,x,1/2 |
| (9) 1 1/2,1/2,1/2 | (10) n(1/2,1/2,0) x,y,1/2 | (11) 4 ⁺ 1/2,0,z; 1/2,0,1/2 | (12) 4 ⁻ 0,1/2,z; 0,1/2,1/2 |
| (13) n(1/2,0,1/2) x,1/2,z | (14) n(0,1/2,1/2) 1/2,y,z | (15) c x+1/2,x,z | (16) n(1/2,1/2) x,x,z |

FIGURE 1.23. Space group $I4/mmm$, number 139 (a partial listing from *International Tables for Crystallography*, Vol. A).

CONTINUED

No. 139

$I4/mmm$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; (2); (3); (5); (9)

7

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

(0,0,0)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$

Reflection conditions

General:

$hkl: h+k+l=2n$
 $hk0: h+k=2n$
 $0kl: k+l=2n$
 $hhl: l=2n$
 $00l: l=2n$
 $h00: h=2n$

Special: as above, plus

32	<i>o</i>	1	(1) x,y,z (5) \bar{x},y,\bar{z} (9) x,\bar{y},\bar{z} (13) x,\bar{y},z	(2) \bar{x},\bar{y},z (6) x,\bar{y},\bar{z} (10) x,y,\bar{z} (14) \bar{x},y,z	(3) \bar{y},x,z (7) y,x,\bar{z} (11) y,\bar{x},\bar{z} (15) \bar{y},\bar{x},z	(4) y,\bar{x},z (8) \bar{y},x,\bar{z} (12) \bar{y},x,z (16) y,x,z
16	<i>n</i>	$.m$	$0,y,z$ $0,y,\bar{z}$	$0,\bar{y},z$ $0,\bar{y},\bar{z}$	$\bar{y},0,z$ $y,0,\bar{z}$	$y,0,z$ $\bar{y},0,\bar{z}$
16	<i>m</i>	$.m$	x,x,z \bar{x},x,\bar{z}	\bar{x},\bar{x},z x,\bar{x},\bar{z}	\bar{x},x,z x,x,\bar{z}	x,\bar{x},z \bar{x},\bar{x},\bar{z}
16	<i>l</i>	$m..$	$x,y,0$ $\bar{x},y,0$	$\bar{x},\bar{y},0$ $x,\bar{y},0$	$\bar{y},x,0$ $y,x,0$	$y,\bar{x},0$ $\bar{y},\bar{x},0$
16	<i>k</i>	$.2$	$x,x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $x,x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$
8	<i>j</i>	$m2m$	$x,\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},x,0$	$\frac{1}{2},\bar{x},0$
8	<i>i</i>	$m2m$	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$
8	<i>h</i>	$m.2m$	$x,x,0$	$\bar{x},\bar{x},0$	$\bar{x},x,0$	$x,\bar{x},0$
8	<i>g</i>	$2mm$	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},0,z$	$0,\frac{1}{2},\bar{z}$	$\frac{1}{2},0,\bar{z}$
8	<i>f</i>	$.2/m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	<i>e</i>	$4mm$	$0,0,z$	$0,0,\bar{z}$		
4	<i>d</i>	$\bar{4}m2$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$		
4	<i>c</i>	mmm	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,0$		
2	<i>b</i>	$4/mmm$	$0,0,\frac{1}{2}$			
2	<i>a</i>	$4/mmm$	$0,0,0$			

no extra conditions

no extra conditions

no extra conditions

$hkl: l=2n$

no extra conditions

no extra conditions

no extra conditions

$hkl: l=2n$

$hkl: k,l=2n$

no extra conditions

$hkl: l=2n$

$hkl: l=2n$

no extra conditions

no extra conditions

FIGURE 1.23. (Continued)

elementi di simmetria

combinazione
di elementi

gruppi di simmetria PUNTUALE
(32 gruppi PUNTUALI CRISTALLOGRAFICO
se includiamo le restrizioni imposte dalla
periodicità traslazionale)

2 gruppi puntuali in 1D
10 gruppi puntuali in 2D
32 gruppi puntuali in 3D

Combinazione con
elementi traslazionali

gruppi CRISTALLOGRAFICI

2 gruppi lineari in 1D
17 gruppi planari in 2D
230 gruppi spaziali in 3D

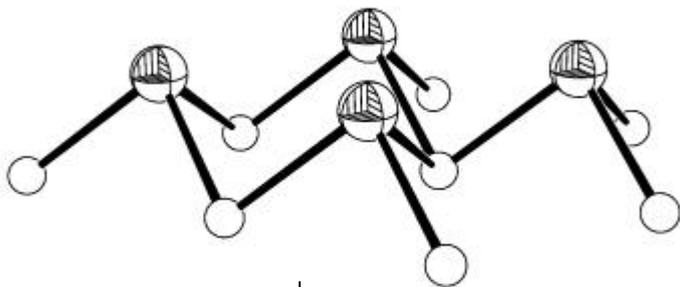
Il Legame chimico

Le proprietà chimiche e fisiche di un materiale sono fortemente influenzate dalla presenza di legami tra gli atomi.

Uno degli scopi della chimica strutturale è quello di determinare la struttura di un materiale dalla conoscenza dei legami chimici tra i suoi costituenti.



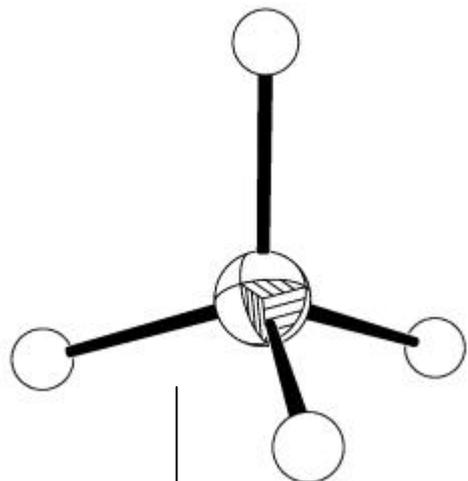
solido
(esteso)
legame ionico



cristallo ionico



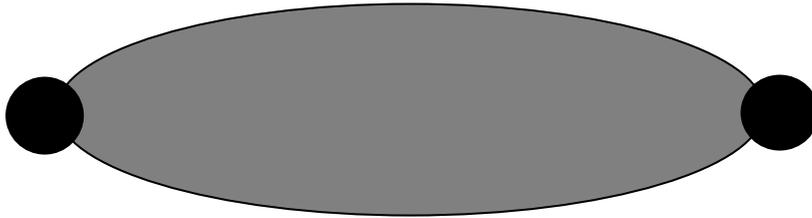
liquido
molecola
legame covalente/polare



cristallo molecolare

Tipi di legame chimico

covalente: condivisione della nuvola elettronica di valenza tra due (o più) atomi)

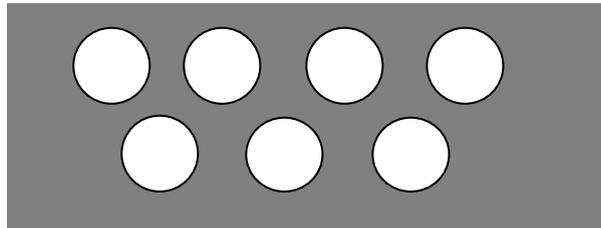


condivisione *equivalente* (covalente puro) o *non equivalente* (covalente polare) degli elettroni

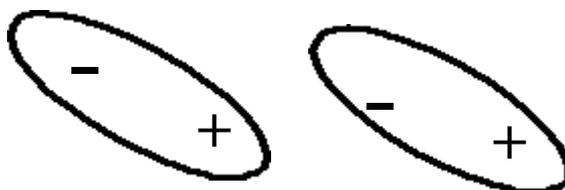
ionico: interazione tra cariche atomiche



metallico: condivisione *delocalizzata di elettroni*



van der Waals: interazioni di tipo dispersivo tra i multipoli *istantanei* di atomi o molecole



Geometria molecolare

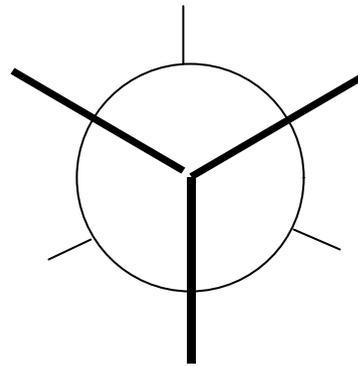
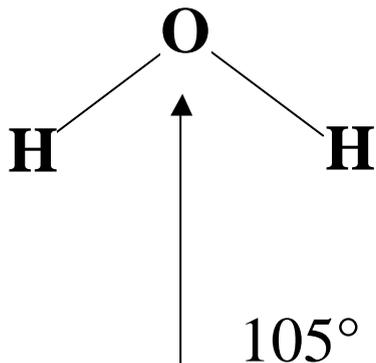
la struttura prodotta da un
“assemblaggio” di atomi

descrittori strutturali

- **distanza di legame**: indicativa del tipo di legame e della sua *forza*

	d Ti-Cl
TiCl ₂	2.38 Å
TiCl ₄	2.18 Å
H ₃ C-CH ₃	1.54 Å
H ₂ C=CH ₂	1.33 Å
HC≡CH	1.20 Å
C ₆ H ₆	1.39 Å

- **angoli di legame e torsione:** informazioni sulle conformazioni e quindi sulla *forma* della molecola



- **dimensione degli atomi/ioni:** determinati a partire da distanze di legame, forniscono informazioni sulle possibili geometrie di coordinazione attorno ad un atomo

Elemento	raggio metallico	raggio ionico
Li	1.52	0.78 (+1)
Na	1.86	0.98 (+1)
K	2.31	1.33 (+1)

Atomo	raggio covalente
C sp ³	0.77
C sp ²	0.67
C sp	0.60

MODELLI DI IMPACCAMENTO

Modelli per descrivere l'arrangiamento di atomi o molecole nei diversi stati di aggregazione. Sono più attendibili, là dove l'aggregazione è maggiore (solidi cristallini).

FRAZIONE DI IMPACCAMENTO:

$$f_i = \frac{\sum_j V_j}{V_T}$$

Volume occupato dalla unità componenti

Volume totale a disposizione

Nei gas f_i è molto basso ($\sim 10^{-4}$)

Nei liquidi e nei solidi amorfi è circa 0.5

Nei solidi cristallini è superiore a 0.5

Impaccamenti di atomi

Ipotesi di Hooke (1665, *Micrographia*): le diverse forme dei cristalli dipendono dai diversi modi di impaccamento di *sfere* o *globuli* di base.

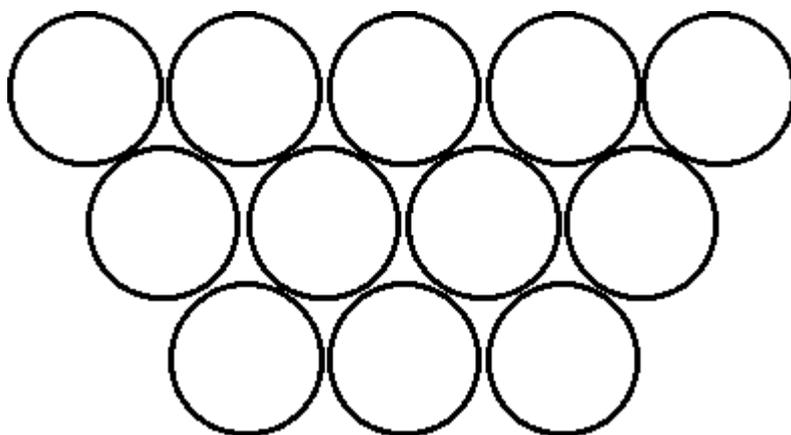
I cristalli sono oggetti *macroscopici* che contengono un elevato numero di *oggetti elementari*.

Importante: gli *oggetti elementari* non necessariamente sono collegati a proprietà chimico-fisiche.

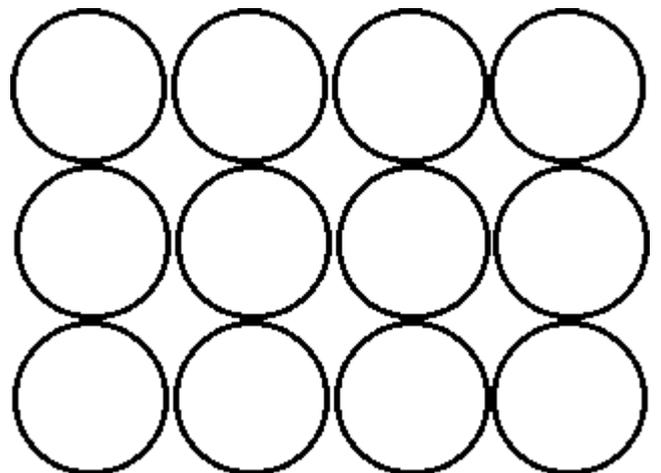
L'*impaccamento a sfere rigide* (moderna visione della teoria di Hooke) è giustificato non in quanto rappresentazione della struttura degli atomi, bensì come rappresentazione delle strutture che si ottengono dall'impaccamento di atomi.

In un piano

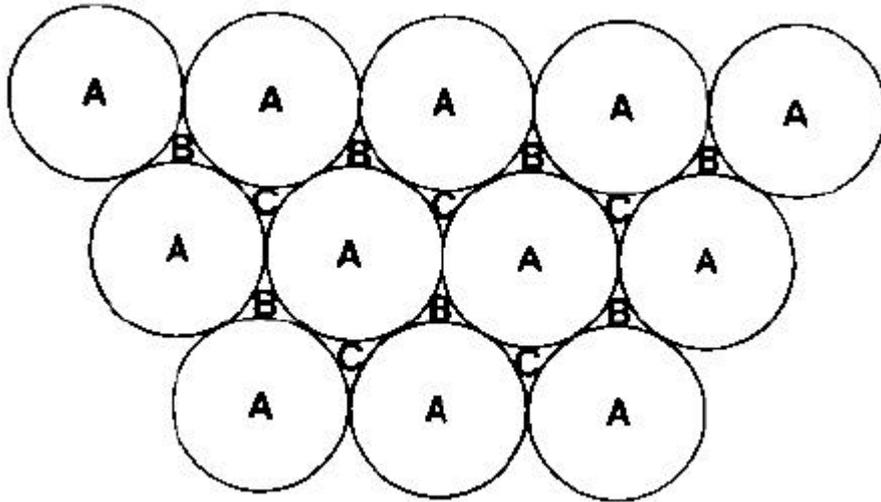
Impaccamento
esagonale compatto



Impaccamento
quadrato, non compatto



Crescita nello spazio tridimensionale



Interstizi su cui posso affacciare un nuovo piano

esagonale compatto *hcp*:

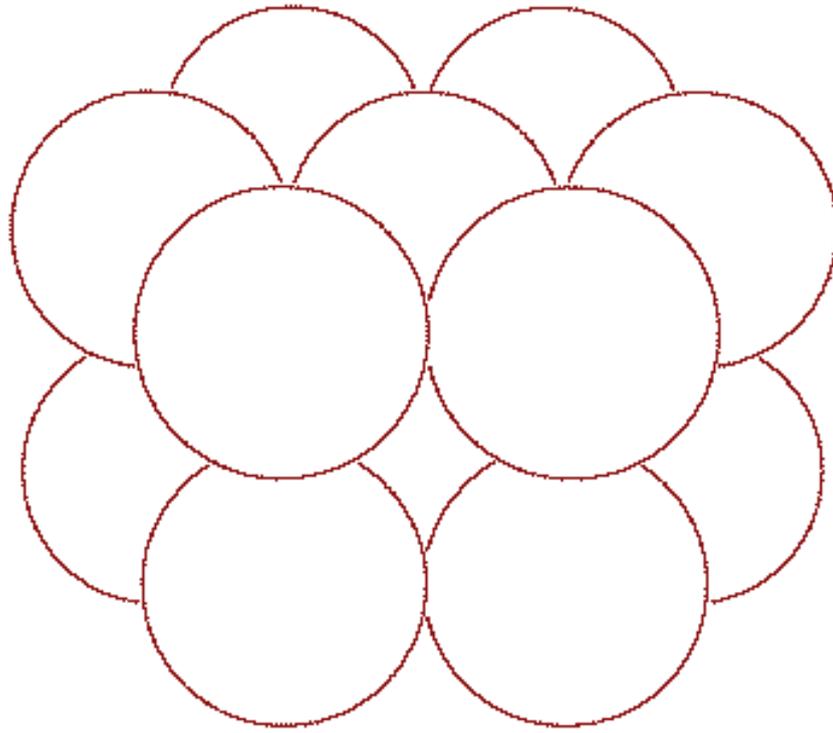
- sequenza ABABAB
- ripetizione di due piani
- distanza tra i piani $(2/3)^{1/2}d_{MM}$
- caratteristica di Zn, Mg, Ti (a bassa temperatura)

cubico compatto *ccp*:

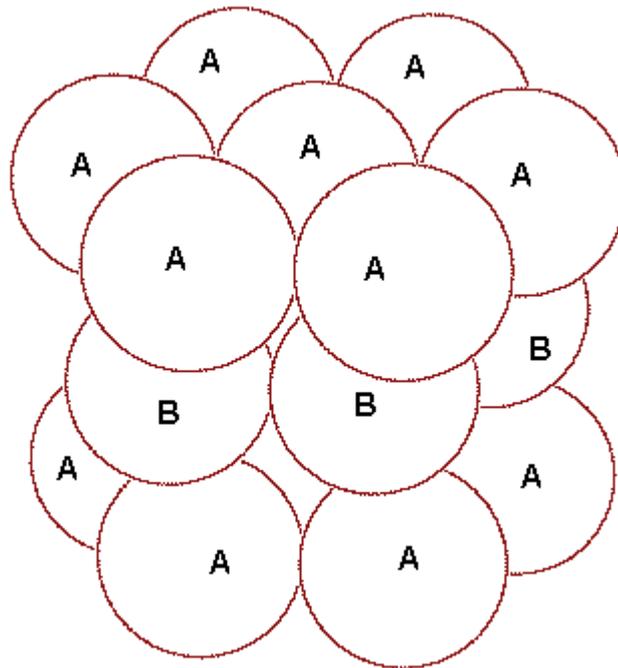
- sequenza ABCABCABC
- ripetizione di tre piani
- distanza tra i piani $(2/3)^{1/2}d_{MM}$
- caratteristica di Cu, Al, Ag, Au, Fe (a alta temperatura)

esagonale semplice:

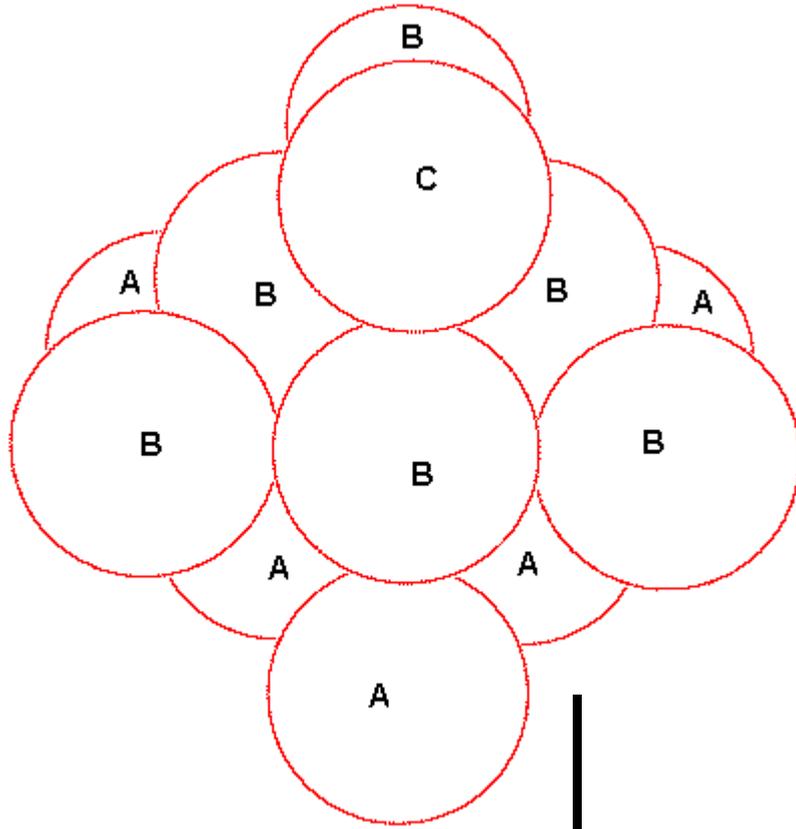
- sequenza AAA
- ripetizione di un piano
- distanza tra i piani d_{MM}
- non esistono esempi di questo impaccamento



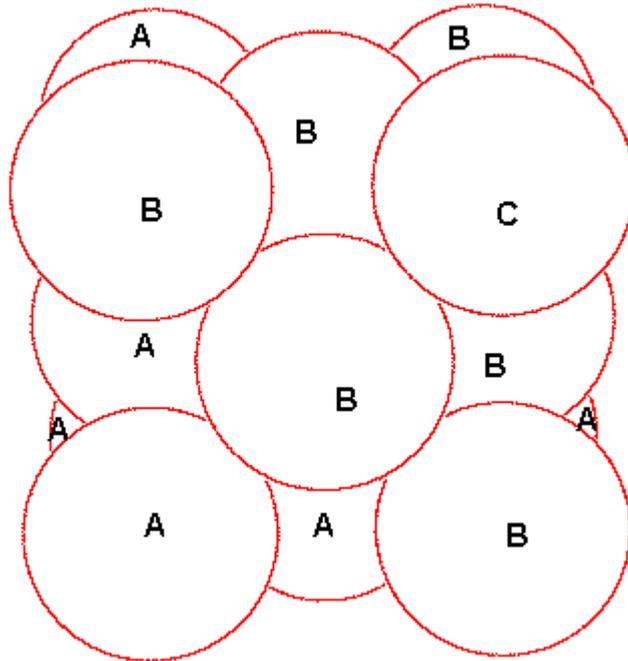
esagonale semplice

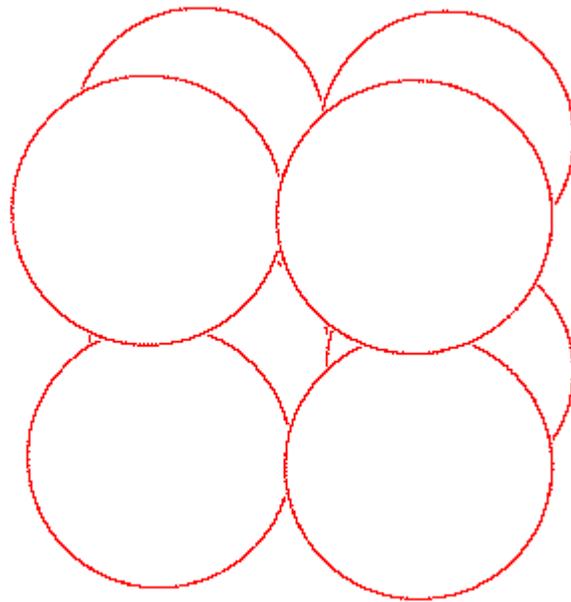


esagonale compatto

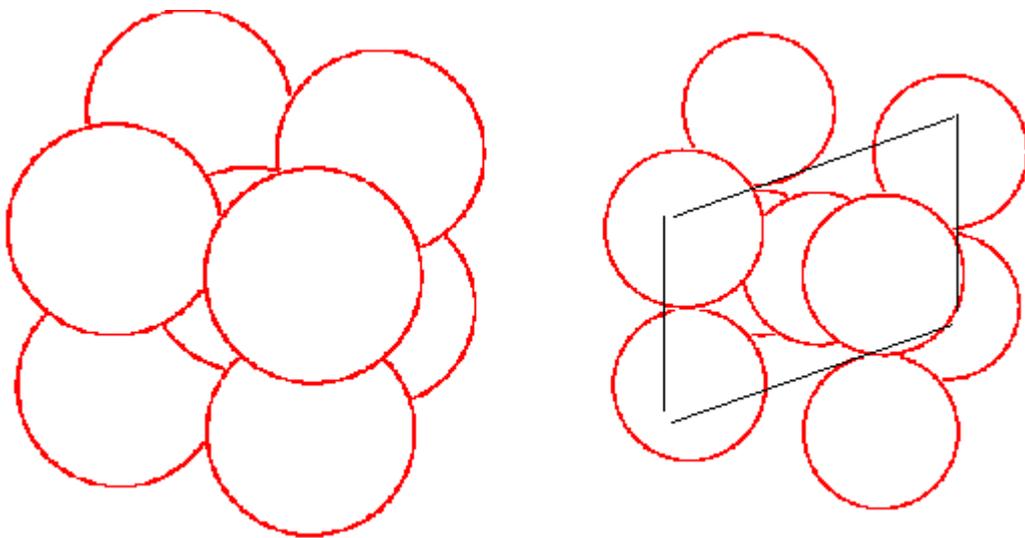


cubico compatto





cubico semplice

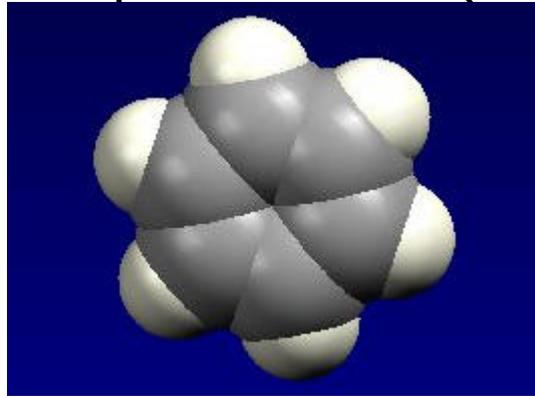


cubico a corpo centrato

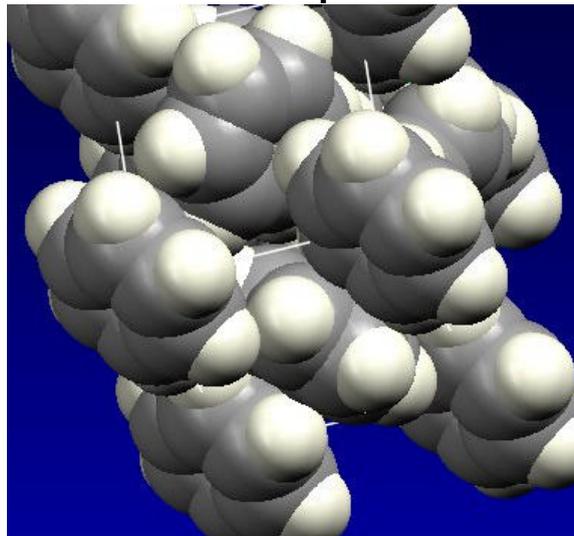
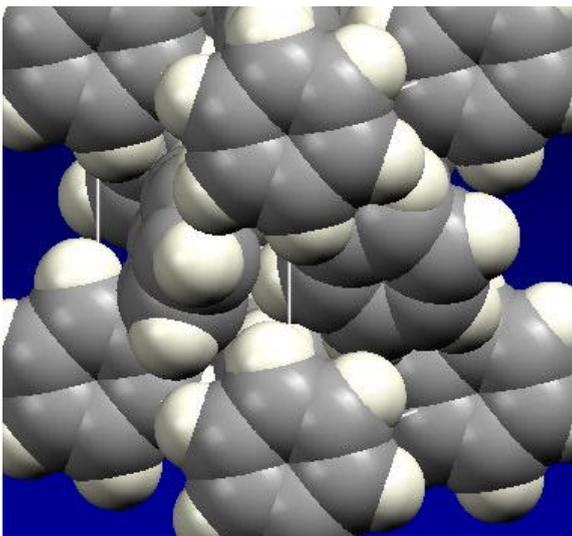
impaccamenti di molecole

Nel caso di cristalli molecolari il modello a sfere rigide non è più sufficientemente accurato:

- le molecole sono formate da atomi legati tra loro mediante interazioni covalenti; la forma degli atomi non è più sferica (es. benzene)



- le molecole interagiscono tra loro mediante forze dispersive (a volte elettrostatiche), ma la loro forma è molto diversa da quella di sfere



Benzene (ortorombico, $Pbca$; $a=7.40$, $b=9.43$, $c=6.78$)

Cristalli molecolari

- cristallizzano in solidi con impaccamenti non compatti
- i solidi molecolari possono contenere simultaneamente più specie:
 - cristalli ionici $(M^+)_n A^{n-}$
es. $(NH_4)_2(SO_4)^{2-}$
 - co-cristallizzazione (ad esempio, come nelle specie idrate)
- i cristalli molecolari generalmente cristallizzano in gruppi spaziali con simmetrie più basse
- le simmetrie molecolari ideali (in fase gas) sono generalmente ridotte o perdute completamente

Ordine e Disordine nei solidi

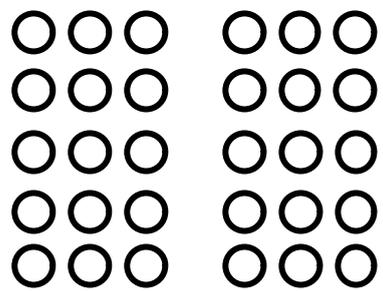
crystallo ideale: oggetto non finito (o idealmente finito) periodicamente ordinato ed omogeneo

crystallo reale: oggetto finito (in cui l'effetto di superficie non è trascurabile), in media ordinato ed omogeneo ma con "incidenti" nella ripetizione periodica

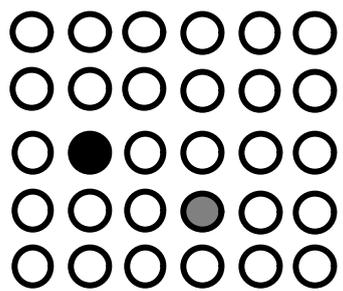
DISORDINE

- **strutturale:** irregolarità nella ripetizione periodica dei siti
- **chimico:** regolarità nella ripetizione, ma non nell'occupazione del sito
- **termico:** regolarità (mediata nel tempo) di occupazione e disposizione, ma irregolarità istantanea dovuta agli spostamenti atomici da posizioni di equilibrio dovuti al moto termico

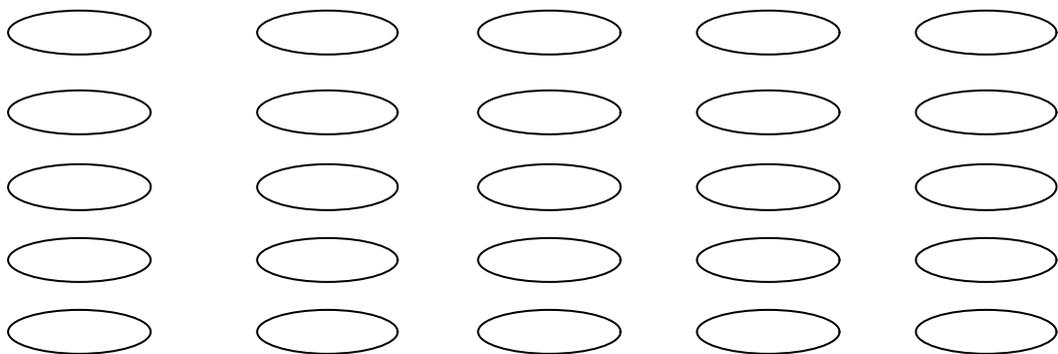
disordine strutturale



disordine chimico



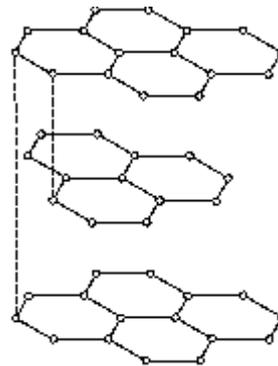
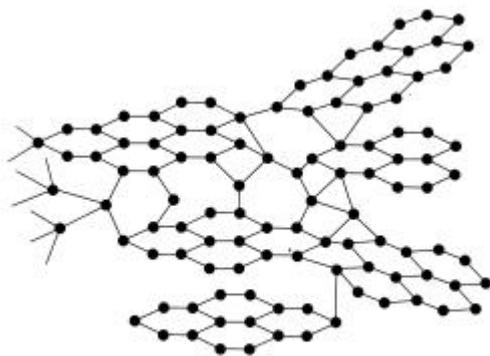
disordine "termico"



localizzazione dell'ordine

- **ordine a corto raggio:** l'arrangiamento dei primi vicini di un atomo è identico a quello di un cristallo ideale, ma sfere di coordinazione superiore non conservano tale coerenza (MATERIALI AMORFI o NON-CRISTALLINI , ordine 0.1-1. nm)

- **ordine a medio raggio:** la sequenza ordinata di un cristallo ideale si estende anche a piccoli aggregati di atomi (esempio α -C); l'ordine si estende su scale 1-1000 nm



grafite

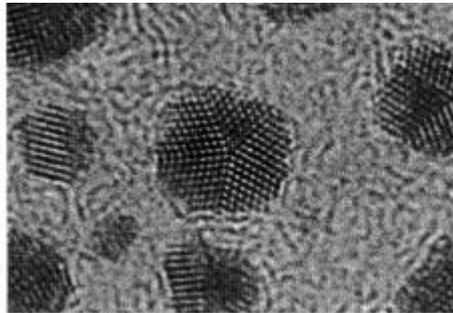
Figure 4.2. Short- and intermediate-range order in amorphous carbon (a-C). SRO, trigonal C-C₃ and tetrahedral C-C₄ bonding units, IRO, sixfold hexagonal rings of carbon atoms.

- **ordine a lungo raggio:** può esistere solo nei solidi cristallini (mono-cristallini o policristallini)

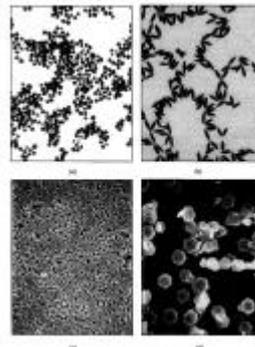
materiali senza ordine a lungo raggio

- **leghe**: disordine chimico (es. Cu-Zn, Si-Ge)

- **solidi compositi**: miscele solide multicomponenti (o multifase) con disomogeneità chimica e/o strutturale



- **colloidi**: aggregati di particelle (1-10 nm) le cui dimensioni ed il cui ordine dipendono dalle modalità di crescita



- **nanocluster (nanoparticelle)**: 1-100 nm ($< 10^7$ atomi). La superficie gioca un ruolo fondamentale (un cluster di 1 nm di diametro possiede ca. 50% degli atomi sulla superficie)